

10/516930

DT05 Rec'd PCT/PTO 03 DEC 2004

1/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014359780

WPI Acc No: 2002-180481/200224

XRAM Acc No: C02-056193

Immobilization of silver nanoparticles on a support, useful as a catalyst for the oxidation of alkanes, comprises addition of a compound to a silver salt solution to form a poorly soluble silver salt

Patent Assignee: STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (STUD)

Inventor: LANGE DE OLIVERIA A; SCHUETH F; WOLF A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 10032400 | A1 | 20020117 | DE 1032400 | A | 20000706 | 200224 B |

Priority Applications (No Type Date): DE 1032400 A 20000706

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|--------|-------------|--------------|
| DE 10032400 | A1 | 5 | B01J-023/50 | |

Abstract (Basic): DE 10032400 A1

NOVELTY - A process for the immobilization of silver nanoparticles (I) having a diameter of less than 10 nm on a support material by deposition of silver onto the dispersed support material comprises addition of a compound (II) that forms a poorly soluble salt with silver to a silver salt solution.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a catalyst (III) containing silver nanoparticles (I) immobilized on a support material.

USE - The catalyst (III) is useful for the selective oxidation of alkanes, alkenes or carbon monoxide using hydrogen and oxygen or an oxygen liberating compound or hydrogen peroxide containing gas stream or reaction medium, preferably for the production of propylene oxide from propene. The catalyst is useful for the total oxidation of volatile organic compounds or for the selective hydrogenation of alkenes in the presence of a hydrogen containing gas stream or reaction medium. The catalyst is also useful with an electrode material as a support for electrocatalysis, preferably as a gas sensor for organic molecules (claimed).

ADVANTAGE - The supported silver catalyst (III) has similar catalytic activity to Haruta synthesized gold catalysts.

pp; 5 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Process: The silver nanoparticles have a diameter of less than 5 nm and the support material is a metal oxide, preferably MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, CuMnO₂, MgO, Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, MoO₃, WO₃, or their mixed oxides. The metal oxide is titanium dioxide or the support is coated with titanium, or the support contains titanium.

The silver salt is silver nitrate-, -acetate, -chlorate, -perchlorate, -bromate, -fluoride, -lactate or propionate.

The compound (II) forms with silver a salt containing OH⁻, O₂⁻, CO₃²⁻ or C₂O₄²⁻.

Title Terms: SILVER; SUPPORT; USEFUL; CATALYST; OXIDATION; COMPRISE; ADD;

COMPOUND; SILVER; SALT; SOLUTION; FORM; POOR; SOLUBLE; SILVER; SALT
Derwent Class: E19; J04

International Patent Class (Main): B01J-023/50

International Patent Class (Additional): C07D-301/10

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E07-A03A; E10-E04E; E10-F02B; E11-D; E11-E;
J04-E04A; N01-C02; N01-D02; N02-A01; N02-B01; N02-C; N02-D01; N02-E03;
N03-C01; N03-C02; N03-D02; N03-E; N06-F; N07-B; N07-C

Chemical Fragment Codes (M3):

01 F012 F100 M210 M211 M240 M281 M320 M413 M510 M521 M530 M540 M720
M904 M905 M910 N213 N305 N309 N342 N441 N513 R00370-K R00370-P 00012
02 J5 J581 M210 M211 M262 M282 M320 M416 M620 M720 M904 M905 M910 N209
N213 N224 N321 N343 N441 N513 R00272-K R00272-P 00012
03 H4 H401 H481 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M281 M320 M416 M620 M720
M904 M905 N213 N224 N321 N342 N362 N441 N513 0058-96301-K
0058-96301-P 00012
04 J5 J581 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M262 M282 M320 M416 M620 M720 M904 M905
N209 N213 N224 N321 N343 N441 N513 0058-96302-K 0058-96302-P 00012
05 F000 F012 F013 F017 F019 F100 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281
M282 M283 M320 M413 M510 M521 M530 M540 M720 M904 M905 N213 N305
N309 N342 N441 N513 0058-96303-K 0058-96303-P 00012
06 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M320 M416 M610 M620 M720 M904 M905 N213 N309
N321 N441 N513 0058-96304-K 0058-96304-P 00012
07 A547 A940 C108 C307 C510 C730 C801 C802 C803 C804 C807 M411 M730
M904 M905 M910 R01760-K R01760-S 00012
08 A547 A960 C710 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M262 M281 M320 M411 M510
M520 M530 M540 M620 M630 M730 M904 M905 R09119-K R09119-S 00012
09 A547 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805 C807 M411 M730
M904 M905 R15510-K R15510-S 00012
10 A547 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805 C807 M411 M730
M904 M905 R15511-K R15511-S 00012
11 A547 A940 A950 A980 C035 C101 C108 C300 C730 C801 C804 C805 C807
M411 M730 M904 M905 RA206Q-K RA206Q-S 00012
12 A547 A940 C009 C100 C730 C801 C803 C804 C805 C806 C807 M411 M730
M904 M905 R04988-K R04988-S 00012
13 A547 A960 C710 H4 H401 H481 H8 J0 J011 J1 J171 M280 M312 M321 M331
M340 M342 M349 M381 M391 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M730
M904 M905 M910 R09850-K R09850-S 00012
14 A547 A960 C710 J0 J011 J1 J171 M210 M212 M262 M281 M320 M411 M510
M520 M530 M540 M620 M630 M730 M904 M905 R15513-K R15513-S 00012
15 H7 H721 M210 M213 M231 M320 M416 M610 M730 M904 M905 M910 R00964-K
R00964-S 00012
16 M210 M213 M231 M320 M416 M610 M620 M730 M904 M905 M910 R00335-K
R00335-S 00012
17 C106 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M781 M904
M905 M910 R01423-K R01423-V R01423-U 00012
18 C101 C550 C810 M411 M781 M904 M905 R01532-K R01532-V R01532-U 00012
19 C108 C550 C810 M411 M781 M904 M905 M910 R01779-K R01779-V R01779-U
00012
20 A547 C810 M411 M720 M730 M781 M904 M905 N104 Q421 Q505 R024 R032
R043 R05319-K R05319-C R05319-P R05319-U 00012
21 A425 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781

M782 M904 M905 Q423 R024 R032 R01936-K R01936-M R01936-U 00012
22 A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 Q423 R024 R032 R03239-K R03239-M R03239-U 00012
23 A427 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 Q423 R024 R032 R06054-K R06054-M R06054-U 00012
24 A428 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 M910 Q423 R024 R032 R01925-K R01925-M R01925-U 00012
25 A429 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 Q423 R024 R032 R01549-K R01549-M R01549-U 00012
26 A212 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 M910 Q423 R024 R032 R01510-K R01510-M R01510-U 00012
27 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 M910 Q423 R024 R032 R01544-K R01544-M R01544-U 00012
28 B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 Q423 R024 R032 R01694-K R01694-M R01694-U 00012
29 A423 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 Q423 R024 R032 R03987-K R03987-M R03987-U 00012
30 A542 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 M910 Q423 R024 R032 R01924-K R01924-M R01924-U 00012
31 A674 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 M910 Q423 R024 R032 R01522-K R01522-M R01522-U 00012
32 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M904 M905 M910 Q423 R024 R032 R01966-K R01966-M R01966-U 00012
33 C101 C108 C550 C720 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M417
M781 M904 M905 R023 R14448-K R14448-U 00012
34 C106 C108 C530 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M417 M781
M904 M905 R023 R03656-K R03656-U R07760-K R07760-U 00012
35 J0 J012 J1 J172 K0 L5 L560 M280 M320 M416 M620 M781 M904 M905 M910
R023 R01152-K R01152-U R07021-K R07021-U 00012
36 A111 A940 C106 C108 C530 C730 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M781
M904 M905 M910 R023 R01287-K R01287-U 00012

Ring Index Numbers: ; 00012; 00012

Derwent Registry Numbers: 0009-S; 0009-U; 0247-S; 0247-U; 0272-P; 0272-U;
0335-S; 0335-U; 0370-P; 0370-U; 0964-S; 0964-U; 1152-U; 1287-U; 1423-S;
1423-U; 1508-U; 1510-U; 1522-U; 1532-S; 1532-U; 1544-U; 1549-U; 1694-U;
1760-S; 1760-U; 1779-S; 1779-U; 1924-U; 1925-U; 1926-U; 1927-U; 1936-U;
1966-U

Specific Compound Numbers: R00370-K; R00370-P; R00272-K; R00272-P; R01760-K
; R01760-S; R09119-K; R09119-S; R15510-K; R15510-S; R15511-K; R15511-S;
RA206Q-K; RA206Q-S; R04988-K; R04988-S; R09850-K; R09850-S; R15513-K;
R15513-S; R00964-K; R00964-S; R00335-K; R00335-S; R01423-K; R01423-V;
R01423-U; R01532-K; R01532-V; R01532-U; R01779-K; R01779-V; R01779-U;
R05319-K; R05319-C; R05319-P; R05319-U; R01936-K; R01936-M; R01936-U;
R03239-K; R03239-M; R03239-U; R06054-K; R06054-M; R06054-U; R01925-K;
R01925-M; R01925-U; R01549-K; R01549-M; R01549-U; R01510-K; R01510-M;
R01510-U; R01544-K; R01544-M; R01544-U; R01694-K; R01694-M; R01694-U;
R03987-K; R03987-M; R03987-U; R01924-K; R01924-M; R01924-U; R01522-K;
R01522-M; R01522-U; R01966-K; R01966-M; R01966-U; R14448-K; R14448-U;
R03656-K; R03656-U; R07760-K; R07760-U; R01152-K; R01152-U; R07021-K;
R07021-U; R01287-K; R01287-U

Generic Compound Numbers: 0058-96301-K; 0058-96301-P; 0058-96302-K;
0058-96302-P; 0058-96303-K; 0058-96303-P; 0058-96304-K; 0058-96304-P

Key Word Indexing Terms:

01 238-0-0-0-CL, PRD 5-0-0-0-CL, PRD 129376-0-0-0-CL 340-0-0-0-CL
133241-0-0-0-CL 498-0-0-0-CL 5363-0-0-0-CL 544-0-0-0-CL
132059-0-0-0-CL 188921-0-0-0-CL 1145-0-0-0-CL 104782-0-0-0-CL

783-0-0-0-CL, USE 97153-0-0-0-CL, USE 217-0-0-0-CL, USE
856-0-0-0-CL, PRD, USE 262-0-0-0-CL, USE 105439-0-0-0-CL, USE
130307-0-0-0-CL, USE 898-0-0-0-CL, USE 148-0-0-0-CL, USE
157-0-0-0-CL, USE 92-0-0-0-CL, USE 107016-0-0-0-CL, USE
533-0-0-0-CL, USE 701-0-0-0-CL, USE 3359-0-0-0-CL, USE
686-0-0-0-CL, USE 133123-0-0-0-CL, USE 130728-0-0-0-CL, USE
95-0-0-0-CL, USE 107324-0-0-0-CL, USE 0058-96301-CL, PRD
0058-96302-CL, PRD 0058-96303-CL, PRD 0058-96304-CL, PRD

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2004 Dialog, a Thomson business

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 100 32 400 A 1

(51) Int. Cl. 7:
B 01 J 23/50
C 07 D 301/10
// (B01J 23/50,
101:50) C07C 5/02

(21) Aktenzeichen: 100 32 400.2
(22) Anmeldetag: 6. 7. 2000
(43) Offenlegungstag: 17. 1. 2002

(71) Anmelder:
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45470 Mülheim,
DE
(74) Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(72) Erfinder:
Schüth, Ferdi, 45470 Mülheim, DE; Lange de
Oliveria, Armin, 45468 Mülheim, DE; Wolf, Anke,
45468 Mülheim, DE
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:
DE 198 35 481 A1
US 24 24 083

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

- (54) Auf Trägermaterialien immobilisierte Silber-Nanopartikel als Katalysatoren
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft auf Trägermaterialien immobilisierte Silber-Nanopartikel, ein spezielles Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung für Katalysatoren z. B. zur selektiven Herstellung von Oxygenatoren aus Kohlenwasserstoffen, zur Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid, als Reduktionskatalysatoren und Elektrodenkatalysatoren sowie für Sensorelemente.

Beschreibung

- [0001] Für auf Metallociden immobilisierte Gold-Nanopartikel sind besondere Eigenschaften, die auf das Vorliegen von Gold-Partikeln kleiner 10 nm zurückgeführt werden, bekannt. Diese Eigenschaften liegen insbesondere in einer katalytischen Aktivität, die mit der Größe der Gold-Partikel korrespondiert, d. h. die Selektivität und Aktivität in einer Reaktion hängt u. a. von der Partikelgröße ab.
- [0002] Beispielsweise katalysieren durch Auffällung auf Titandioxid immobilisierte Gold-Partikel, die einen Durchmesser von ungefähr 4 nm besitzen, in einem Wasserstoff/Sauerstoff-Gemisch die Epoxidation von Propen, während bei einem Durchmesser von ungefähr 2 nm die Hydrierung von Propen unter ansonsten gleichen Bedingungen katalysiert wird. [M. Haruta; Catal. Today 36 (1997) 153–166]. Von dem Autor wird ausdrücklich betont, daß für durch incipient-wetness-Imprägnierung hergestellte Gold-Katalysatoren keine derartige spezifische katalytische Aktivität erzielt werden kann, sondern lediglich für durch Auffällung hergestellte Goldkatalysatoren [M. Haruta; Catalysis surveys Japan 1 (1997) 61–73].
- [0003] Für auf Titandioxid immobilisierte Gold-Nanopartikel, die durch Verdampfen eines Gold-Titan-Gemischs mittels eines elektrischen Plasmas, anschließendes schnelles Quenching des Metalldampfes in einem Gasstrom (DACS), und letztendliches Auffangen des die Kolloide enthaltenden Gasstromes durch Einleiten in einen den Träger enthaltenden Slurry erzeugt werden, wurde ebenfalls Aktivität für die Propen-Epoxidation gefunden [E. E. Stangland, K. B. Stavens, R. P. Andres, W. N. Delgass; J. Catal. 191 (2000) 332–347].
- [0004] Für auf Titandioxid durch incipient-wetness-Imprägnierung immobilisierte Silber-Partikel wurde keine solche Aktivität gefunden [T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta; J. Catal. 178 (1998) 566–575].
- [0005] Die Methode zur Herstellung der auf Metallociden immobilisierten Gold-Nanopartikel ist bekannt [US 4,839,327], ebenso ihre Verwendbarkeit als Oxidations-, Reduktions- und Elektrodenkatalysatoren sowie als Sensorslemente.
- [0006] Für auf Titandioxid immobilisierte Gold-Nanopartikel wurde die Verwendung als Katalysatoren für die selektive Herstellung von Oxygenaten (insbesondere Alkohole, Ketone und Epoxide) aus Kohlenwasserstoffen [US 5,623,090] patentiert. Bekannt sind auch immobilisierte Gold-Nanopartikel auf Siliziumdioxid-Träger, auf dem Titandioxid dispergiert ist, und ihre Verwendung als Katalysatoren für die selektive Herstellung von Epoxiden aus Olefinen [US 5,965,754]. Mittels dieser Katalysatoren ist eine Oxidation der jeweiligen Kohlenwasserstoffe in einer Sauerstoff/Wasserstoff-Atmosphäre bei tiefen Temperaturen möglich.
- [0007] Diese Patente zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserstoff mit Hilfe von immobilisierten Gold-Nanopartikeln belegen die breite Anwendbarkeit und erwähnen keine zu Gold alternativen Aktivkomponenten. Die Goldbeladung dieser Katalysatoren ist typischerweise hoch, wodurch die Herstellung der Katalysatoren mit erheblichen Kosten verbunden ist, was die Wirtschaftlichkeit von möglichen Prozessen beeinträchtigt.
- [0008] Kostengünstige Silberkatalysatoren mit kleinen Silberpartikeln sind als aktiv und selektiv für die Crotonaldehydrydrierung zu Crotylalkohol bekannt. So ergibt die Herstellung von auf TiO₂ immobilisierten Silber-Nanopartikeln durch Incipient-Wetness-Imprägnierung einen Hydrierkatalysator, der sehr selektiv Crotonaldehyd zu Crotylalkohol reduziert. Dieser Katalysator weist in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur sehr kleine Silberpartikel auf: bei 200°C 2,8 nm, bei 400°C 1,4 nm Durchmesser. [P. Claus, H. Hofmeister; J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2766–2775]. Auch in Oxidationsreaktionen kann Silber als Katalysator geeignet sein, so z. B. für die Epoxidierung von Ethen oder die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden [G. Franz, R. A. Sheldon; Oxidation in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ed. 5, VCH Publishers, New York 1991, Vol. A 18, S. 262–311]. Katalytische Eigenschaften ähnlich denen, die für die von Haruta entdeckten Goldkatalysatoren beschrieben sind, sind für Silberkatalysatoren bisher jedoch ausgeschlossen worden.
- [0009] Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich auf einen Träger aufgefäßte Silberkatalysatoren herstellen lassen, die eine vergleichbare katalytische Aktivität wie Goldkatalysatoren vom Haruta-Typ haben. Hierzu werden aus einer Silbersalzlösung unter Beigabe einer Verbindung, die mit Silber ein schwerlösliches Salz bildet, Silber-Nanopartikel auf dem in der Lösung dispergierten Trägermaterial abgeschieden. Optional kann der Niederschlag nach dem Trocknen getempert werden. Als Trägermaterial kommen Metallocide in Frage, z. B. MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, CuMnO₂, MgO, Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, MoO₃, WO₃ oder Mischoxide dieser Metallocide, vorzugsweise wird ein titanhaltiger Träger eingesetzt, z. B. Titandioxid, oder ein Träger, der mit Titandioxid beschichtet ist. Als gut lösliches Silbersalz ist z. B. Silbernitrat, -acetat, -chlorat, -perchloraat, -bromat, -fluorid, -lactat oder -propionat einsetzbar. Zur Auffällung wird einer derartigen Lösung eine Verbindung hinzugefügt, die mit Silber z. B. ein Salz der Ionen OH⁻, O²⁻, CO₃²⁻ oder C₂O₄²⁻ bildet. So hergestellte Katalysatoren können z. B. zur Epoxidation von Alkenen und zur selektiven Oxidation von Alkanen bei tiefen Temperaturen mittels eines Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischs, zur Totaloxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen, zur Hydrierung von Alkenen und Oxygenaten, als Elektrodenkatalysatoren, als Gassensoren oder zur Tieftemperatur-Oxidation von Kohlenmonoxid eingesetzt werden.
- [0010] Überraschenderweise zeigen diese Katalysatoren ein ähnliches Verhalten wie Katalysatoren, die auf Gold-Nanopartikeln basieren, d. h. die Epoxidation von Propen zu Propenoxid beispielsweise zeichnet sich durch eine hohe Selektivität (> 90%) aus, wobei das einzige Nebenprodukt leicht abtrennbares Kohlendioxid ist. Diese Katalysatoren zeigen ebenfalls eine Desaktivierung, die über mehrere Tage verläuft, und eine mittlere Aktivität. Weitere Gemeinsamkeit ist, daß die Reaktion nur in Gegenwart von Wasserstoff stattfindet und der Katalysator regenerierbar ist. TEM-Aufnahmen dieser Katalysatoren belegen, daß Silber gleichmäßig auf dem Träger Titandioxid dispergiert ist und die Partikel kleiner als 10 nm, überwiegend kleiner als 5 nm sind.
- [0011] Durch Incipient-Wetness-Imprägnierung immobilisierte Silberpartikel zeigen diese spezielle katalytische Aktivität nicht, obwohl auch nach diesem Verfahren hergestellte Katalysatoren, abhängig von den gewählten Syntheseparameter, Partikelgrößen kleiner 10 nm aufweisen können.
- [0012] Ein gleicher Zusammenhang zwischen gewählten Syntheseweg, d. h. Auffällung oder Incipient-Wetness-Im-

DE 100 32 400 A 1

prägnierung, und spezifischer Aktivität ist auch für Gold bekannt und wird bei immobilisierten Gold-Nanoteilchen auf eine verschiedene bzw. unvorteilhafte Größenverteilung der Partikel zurückgeführt. [0013] Aus den von uns gefundenen Partikelgrößen für durch incipient-wetness-Imprägnierung einerseits und durch Ausfällung erzeugte Silber-Nanoteilchen andererseits lässt sich keine Größenabhängigkeit ableiten. Dies führt zu der Annahme, daß eine spezifische Silber-Träger-Wechselwirkung, die vom gewählten Syntheseweg abhängt, als Ursache der spezifischen katalytischen Aktivität anzusehen ist. Es wurde somit überraschenderweise gefunden, daß Silberkatalysatoren ähnliche katalytische Eigenschaften aufweisen wie die nach Haruta synthetisierten Goldkatalysatoren, wenn sie auf geeignete Weise hergestellt werden. Hiermit konnte eine kostengünstige Katalysatoralternative für eine Reihe von Einsatzzwecken zur Verfügung gestellt werden.

Beispiel 1

Katalysatorpräparation

Präparation eines auf Titandioxid immobilisierten Silber-Katalysators durch Auffällung

[0014] In einer Lösung von 1 g Natriumcarbonat in 200 ml chloridfreiem dest. Wasser wurden 1,5 g Titandioxid (Hombifine N, Sachtleben Chemie) unter Rühren dispergiert und eine halbe Stunde gerührt. Der pH-Wert der Lösung betrug 11. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 55 mg Silbernitrat in 100 ml chloridfreiem dest. Wasser innerhalb einer Minute unter Rühren mit einem Magnetrührkern (600 Umdrehungen/Minute) gleichmäßig zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde das Titandioxid mitsamt aufgefallter Silberverbindung von der überstehenden Lösung, deren pH-Wert 11 betrug, abfiltriert, zweimal mit je 50 ml chloridfreiem dest. Wasser gewaschen und 6 Stunden bei 90°C unter Luft getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Filtrat kalziniert, wobei mit einem Grad pro Minute auf 250°C aufgeheizt und diese Temperatur 10 Stunden gehalten wurde. Es wurde ein Silber-Titandioxid-Katalysator mit 2,3% Gewichtsprozenten Silber erhalten.

[0015] Der so erhaltene Silber-Titandioxid-Katalysator wies bei TEM-Aufnahmen Silberpartikel von maximal 5 nm Durchmesser auf. Durch EDX-Analyse mit einem 10 nm-Meßfenster konnte eine gleichmäßige Verteilung des Silbers nachgewiesen werden.

Beispiel 2

Oxidation von Propen mit Wasserstoff und Sauerstoff

[0016] In einem Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einem in die Katalysatorschüttung eingebrachten Thermoelement wurden 0,4 g des nach Beispiel 1 synthetisierten Silber-Titandioxid-Katalysators (125–250 µm) eingefüllt. Der Rohrreaktor wurde so geheizt, daß die in der Katalysatorschüttung gemessene Temperatur konstant 50°C betrug. Dann wurde ein Gasstrom aus Propen, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Volumenverhältnis 10/10/10/70) durch die Katalysatorschüttung mit einer Volumenflußgeschwindigkeit von 800 ml/h (gewichtsbezogene Raumschwindigkeit: 2000 ml g(Kat.)⁻¹h⁻¹) geleitet. Der Produktgasstrom aus der Katalysatorschüttung wurde mit einem Gaschromatographen analysiert, um die Reaktionsumsätze zu bestimmen. Die Reaktionsergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

| Zeit nach Reaktionsbeginn(h) | Propenoxid-Ausbeute (%) |
|------------------------------|-------------------------|
| 0.33 | 0.026 |
| 0.85 | 0.077 |
| 1.53 | 0.120 |
| 2.90 | 0.195 |
| 4.62 | 0.215 |
| 5.98 | 0.203 |
| 8.00 | 0.154 |
| 12.03 | 0.116 |
| 16.07 | 0.090 |
| 24.08 | 0.078 |
| 31.93 | 0.071 |
| 0.02 | 0.056 |
| 48.08 | 0.047 |

Beispiel 3

Oxidation von Propen mit Wasserstoff und Sauerstoff

[0017] In einem Parallelreaktor mit 16 Katalysatoraufnahmen mit einem Innendurchmesser von 5 mm wurden je

DE 100 52 400 A 1

100 mg von nach Beispiel 1 synthetisierten Silber-Titandioxid-Katalysatoren mit verschiedenen Silbergewichtsgehalten und Kalzinierungstemperaturen eingefüllt. Ein Gasstrom aus Propen, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Volumenverhältnis 10/10/10/70) wurde durch die 16 Katalysatoraufnahmen mit einer Volumenflußgeschwindigkeit von 6400 ml/h (gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit: 4000 ml g(Kat.)⁻¹h⁻¹) geleitet. Die Reaktortemperatur betrug 5 50°C. Der Produktgasstrom aus der jeweils gemessenen Katalysatoraufnahme wurde mit einem Gaschromatographen analysiert, um die Reaktionsumsätze zu bestimmen. Für verschiedene Katalysatoren bestimmte Propenoxidausbeuten sind in Tabelle 2 dargestellt. Auf die gleiche Weise wurde auch ein bereits deaktivierter Katalysator mit einem Silber-Gewichtsgehalt von 2%, der bei 400°C unter Luftatmosphäre regeneriert wurde, getestet.

10

Tabelle 2

15

| Silbergewichts-Gehalt/ Kalzinierungstemperatur | Propenoxid- Ausbeute (%) |
|---|-----------------------------|
| 2% / 400°C | 0.338 |
| 2% regeneriert | 0.179 |
| 3% / 400°C | 0.203 |
| 4% / 400°C | 0.303 |
| 5% / 350°C | 0.252 |

20

Beispiel 4

25

Oxidation von Kohlenmonoxid

30

[0018] In einem Parallelreaktor mit 16 Katalysatoraufnahmen mit einem Innendurchmesser von 5 mm wurden je 100 mg von nach Beispiel 1 synthetisierten Silber-Titandioxid-Katalysatoren mit verschiedenen Silbergewichtsgehalten und Kalzinierungstemperaturen eingefüllt. Der Parallelreaktor wurde auf verschiedene Temperaturen geheizt und ein Gasstrom aus Kohlenmonoxid und Luft (Volumenverhältnis 1/99) durch die 16 Katalysatoraufnahmen mit einer Volumenflußgeschwindigkeit von 16000 ml/h (gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit: 10000 ml g(Kat.)⁻¹h⁻¹) geleitet. Der Kohlendioxid-Gehalt des Produktgasstroms aus der jeweils gemessenen Katalysatoraufnahme wurde mit einem nichtdispersiven IR-Detektor bestimmt, um den jeweiligen Reaktionsumsatz zu bestimmen. Bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Kohlenmonoxid-Umsätze ausgewählter Katalysatoren sind in Tabelle 3 dargestellt.

35

Tabelle 3

40

| T _{cat.} (°C) | 2% Ag / 300°C | 3% Ag / 300°C | 4% Ag / 350°C | 5% Ag / 300°C |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 27 | 2.5 | 6.6 | 12.0 | 11.0 |
| 70 | 28.4 | 52.7 | 62.9 | 70.1 |
| 130 | 96.7 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

45

Beispiel 5

50

Oxidation von Propan mit Wasserstoff und Sauerstoff

55

[0019] In einem Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einem in die Katalysatorschüttung eingebrachten Thermoelement wurden 0,13 g des nach Beispiel 1 synthetisierten Silber-Titandioxid-Katalysators (125–250 µm) eingefüllt. Der Rohrreaktor wurde so geheizt, daß die in der Katalysatorschüttung gemessene Temperatur konstant 100°C betrug. Dann wurde ein Gasstrom aus Propan, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Volumenverhältnis 10/10/10/70) durch die Katalysatorschüttung mit einer Volumenflußgeschwindigkeit von 520 ml/h (gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit: 4000 ml g(Kat.)⁻¹h⁻¹) geleitet. Der Produktgasstrom aus der Katalysatorschüttung wurde mit einem Gaschromatographen analysiert, um die Reaktionsumsätze zu bestimmen. Es konnten Spuren von Aceton (ca. 0.007% Ausbeute) und CO₂ im Abgasstrom bestimmt werden.

Beispiel 6

60

Katalysatorpräparation nach dem incipient-wetness Verfahren

Vergleichendes Beispiel

65

[0020] Zu 0,825 g Titandioxid (Hombifine N; Sachtleben Chemie) wurde unter gleichzeitigem Mörsern eine Lösung von 30,2 mg Silbernitrat in 0,6 ml chloridfreiem dest. Wasser in kleinen Portionen zugegeben, so daß keine erkennbare flüssige Phase neben dem befeuchteten Pulver vorlag. Das erhaltenene Pulver wurde bei 90°C 6 Stunden getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Pulver kalziert, wobei mit einem Grad pro Minute auf 250°C aufgeheizt und diese Temperatur 10 Stunden gehalten wurde, um einen 2,3% gewichtsprozentigen Silber-Titandioxid-Katalysator zu erhalten.

DE 100 32 400 A 1

[0021] Der so erhaltene Silber-Titandioxid-Katalysator wies bei TEM-Aufnahmen Silberpartikel von maximal 5 nm Durchmesser auf. Durch EDX-Analyse mit einem 10 nm-Meßfenster konnte eine gleichmäßige Verteilung des Silbers nachgewiesen werden.

Beispiel 7

5

Oxidation von Propen mit Wasserstoff und Sauerstoff

[0022] In einem Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einem in die Katalysatorschüttung eingebrachten Thermoelement wurden 0,2 g des nach Beispiel 6 synthetisierten Silber-Titandioxid-Katalysators (125–250 µm) eingefüllt. Der Rohrreaktor wurde so geheizt, daß die in der Katalysatorschüttung gemessene Temperatur konstant 50°C betrug. Dann wurde ein Gasstrom aus Propen, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Volumenverhältnis 10/10/10/70) durch die Katalysatorschüttung mit einer Volumenflußgeschwindigkeit von 400 ml/h (gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit: 2000 ml g(Kat.)⁻¹h⁻¹) geleitet. Der Produktgasstrom aus der Katalysatorschüttung wurde mit einem Gaschromatographen analysiert, um die Reaktionsumsätze zu bestimmen. Es konnte kein Reaktionsumsatz festgestellt werden.

10

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Immobilisierung von Silber-Nanopartikeln mit einem Durchmesser < 10 nm auf einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Silbersalzlösung unter Beigabe einer Verbindung, die mit Silber ein schwerlösliches Salz bildet, Silber auf dem dispersierten Trägermaterial abgeschieden wird. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Durchmesser der Silber-Nanopartikel kleiner als 5 nm ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1–2, wobei als Trägermaterial ein Metalloxid verwendet wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1–3, wobei als Metalloxid MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, CuMnO₂, MgO, Al₂O₃, 25 SiO₂, V₂O₅, MoO₃, WO₃ oder Mischoxide dieser Metalloxide verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei als Metalloxid Titandioxid verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1–2, wobei das Trägermaterial mit Titandioxid beschichtet ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1–2, wobei als Trägermaterial ein titanhaltiger Träger verwendet wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1–7, wobei als Silbersalz Silbernitrat, -acetat, -chlorat, -perchlorat, -bromat, -fluorid, -lactat oder -propionat verwendet wird. 30
9. Verfahren nach Ansprüchen 1–8, wobei eine Verbindung beigegeben wird, die mit Silber ein Salz der Ionen OH[−], O^{2−}, CO₃^{2−} oder C₂O₄^{2−} bildet.
10. Katalysator, enthaltend Silber-Nanopartikel mit einem Durchmesser < 10 nm, die auf einem Trägermaterial immobilisiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß zu seiner Herstellung ein Verfahren gemäß Ansprüchen 1–9 verwendet wird. 35
11. Katalysator nach Anspruch 10, wobei der Durchmesser der Silber-Nanopartikel < 5 nm ist.
12. Verwendung des Katalysators gemäß Anspruch 10 oder 11 zur Durchführung von Oxidationsreaktionen.
13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei der Katalysator mit einem die zu oxidierende Verbindung, Wasserstoff und Sauerstoff oder eine Sauerstoff freisetzende Verbindung enthaltenden Gasstrom oder Reaktionsmedium kontaktiert wird. 40
14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei dem Gasstrom oder Reaktionsmedium Wasserstoffperoxid statt Wasserstoff zugesetzt wird und die Zersetzung von Sauerstoff oder einer Sauerstoff freisetzenden Verbindung nicht zwingend erforderlich ist.
15. Verwendung nach Ansprüchen 12–14 zur selektiven Oxidation von Alkanen, Alkenen oder Kohlenmonoxid. 45
16. Verwendung nach Ansprüchen 12–15 zur Herstellung von Propenoxid aus Propen.
17. Verwendung nach Ansprüchen 12–14 zur Totaloxidation von flüchtigen organischen Verbindungen.
18. Verwendung eines Katalysators gemäß Ansprüchen 10–11 zur selektiven Hydrierung eines Alkens, wobei der Katalysator mit einem Alken und Wasserstoff enthaltenden Gasstrom oder Reaktionsmedium kontaktiert wird. 50
19. Verwendung eines Katalysators gemäß Ansprüchen 10–11 zur selektiven Hydrierung eines Oxygenats, wobei der Katalysator mit einem Oxygenat und Wasserstoff enthaltenden Gasstrom oder Reaktionsmedium kontaktiert wird.
20. Verwendung eines Katalysators gemäß Ansprüchen 10–11 mit einem Elektrodenmaterial als Träger zur Elektrokatalyse. 55
21. Verwendung eines Katalysators gemäß Ansprüchen 10–11 mit einem Elektrodenmaterial als Träger als Gassensor für organische Moleküle.

40

50

55

60

65

- Leerseite -